



Practitioner's Docket No. U 014860-4

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: Hiroaki SEGAWA, et al

Serial No.: 10/688,837

Group No.: 1714

Filed: October 17, 2003

Examiner: Callie E. Shosho

For: HIGHLY GAS-RESISTANT, FIXABLE AND BRONZING CONTROLLABLE INK
COMPOSITION, AND RECORDING METHOD AND RECORDED MATTER USING THE
COMPOSITION

Commissioner for Patents

P. O. Box 1450

Alexandria, VA 22313-1450

TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPIES

Attached please find the certified copy of the foreign application from which priority is claimed for this case:

Country: JAPAN

Application Number: 2002-307078

Filing Date: OCTOBER 22, 2002

Country: JAPAN

Application Number: 2003-356273

Filing Date: OCTOBER 16, 2003

WARNING: "When a document that is required by statute to be certified must be filed, a copy, including a photocopy or facsimile transmission of the certification is not acceptable." 37 C.F.R. 1.4(f) (emphasis added).

CERTIFICATE OF MAILING (37 C.F.R. 1.8a)

I hereby certify that this paper (along with any paper referred to as being attached or enclosed) is being deposited with the United States Postal Service on the date shown below with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to the Commissioner for Patents, P. O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

Date: November 14, 2006

CLIFFORD J. MASS
(type or print name of person mailing paper)


Signature of person mailing paper

(Transmittal of Certified Copies—page 1 of 2) 5-5

Reg. No.: 30086

Tel. No.: (212) 708-1890

Customer No.: 00140



SIGNATURE OF PRACTITIONER

CLIFFORD J. MASS

(type or print name of practitioner)

P.O. Address

c/o Ladas & Parry LLP
26 West 61st Street
New York, N.Y. 10023

NOTE: "The claim to priority need be in no special form and may be made by the attorney or agent, if the foreign application is referred to in the oath or declaration, as required by § 1.63." 37 C.F.R. 1.55(a).

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年10月16日

出願番号
Application Number: 特願2003-356273

パリ条約による外国への出願
用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

country code and number
of our priority application,
which is used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 3 - 3 5 6 2 7 3

願人
Applicant(s): セイコーエプソン株式会社

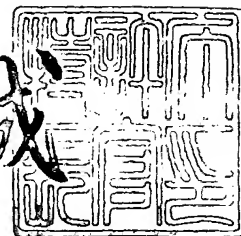
CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2006年 9月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

中 嶋

誠



【書類名】 特許願
【整理番号】 J0102960
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09D 11/00
【発明者】
 【住所又は居所】 長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内
 【氏名】 瀬川 裕章
【発明者】
 【住所又は居所】 長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内
 【氏名】 佐野 強
【特許出願人】
 【識別番号】 000002369
 【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100079108
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 稲葉 良幸
【選任した代理人】
 【識別番号】 100080953
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 田中 克郎
【選任した代理人】
 【識別番号】 100093861
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大賀 眞司
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2002-307078
 【出願日】 平成14年10月22日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 011903
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9808570

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

溶媒に顔料が分散されてなり、芳香族化合物モノマーに由来する構成ユニットと、炭素数 5 以上のジエン系化合物に由来する構成ユニット及び／又は非ジエン系化合物に由来する構成ユニットと、を含有する共重合体を含むインク組成物であって、前記共重合体がスルホン基を備え、かつ、前記共重合体の重量を基準（100 重量％）とした場合に、前記芳香族化合物モノマーに由来する構成ユニットの割合が 30～60 重量％であるインク組成物。

【請求項 2】

前記芳香族化合物モノマーが、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、クロロスチレン、安息香酸ビニルからなる群から選択される請求項 1 に記載のインク組成物。

【請求項 3】

前記共重合体が、エマルジョンとして含まれる請求項 1 又は 2 に記載のインク組成物。

【請求項 4】

前記非ジエン系化合物が、アクリル系化合物である請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

【請求項 5】

前記顔料が、カルボキシル基を有する高分子化合物により溶媒中に分散される請求項 1 に記載のインク組成物。

【請求項 6】

前記カルボキシル基を有する高分子化合物が、スチレン-アクリル酸樹脂である請求項 5 に記載のインク組成物。

【請求項 7】

1,2-アルカンジオールをさらに含む請求項 1 乃至 6 のうちいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 8】

前記 1,2-アルカンジオールが 1,2-ヘキサンジオールである請求項 7 に記載のインク組成物。

【請求項 9】

前記 1,2-アルカンジオールが 1～15 重量％含まれる請求項 7 又は 8 に記載のインク組成物。

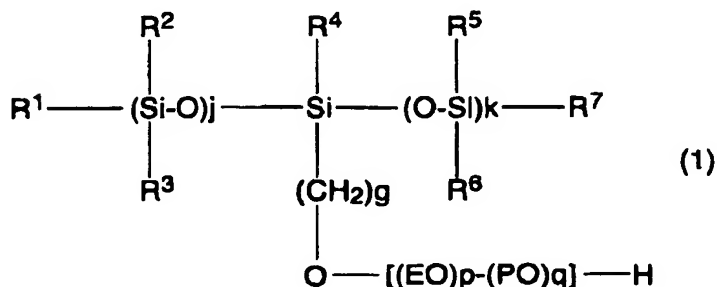
【請求項 10】

ポリエーテル変性オルガノシロキサン系化合物がさらに含まれる請求項 1 乃至 9 のうちいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 11】

前記ポリエーテル変性オルガノシロキサン系化合物が下記の式で表される請求項 10 に記載のインク組成物。

【化 1】



(式中、 $R^1 \sim R^7$ は、それぞれ独立して、 C_{1-6} アルキル基であり、 j 、 k 及び g は、それぞれ独立して、1 以上の整数であり、 EO はエチレンオキシ基であり、 PO はプロピレンオキシ基であり、 p 及び q は 0 以上の整数であるが、但し $p+q$ は 1 以上の整数であり、 EO 及び PO は、[] 内においてその順序は問わず、ランダムであってもブロックであってもよい)

【請求項 12】

多価アルコールのアルキルエーテルがさらに含まれる請求項 1 乃至 11 のうちいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 13】

前記多価アルコールのアルキルエーテルが、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル及びトリエチレングリコールモノブチルエーテルからなる群から選択される請求項 12 に記載のインク組成物。

【請求項 14】

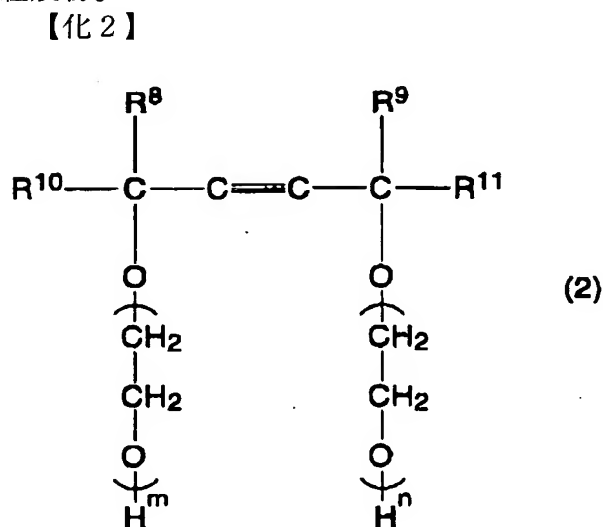
前記多価アルコールのアルキルエーテルが、トリエチレングリコールモノブチルエーテルである請求項 12 又は 13 に記載のインク組成物。

【請求項 15】

アセチレングリコール系界面活性剤がさらに含まれる請求項 1 乃至 14 のうちいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 16】

前記アセチレングリコール系界面活性剤が下記の式で表される請求項 15 に記載のインク組成物。



(式中、 $0 \leq m+n \leq 50$ であり、 $R^8 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立してアルキル基である)

【請求項 17】

請求項 1 乃至 16 のうちいずれか一項のインク組成物を、画像を形成するように、記録媒体に付すことを含む記録方法。

【請求項 18】

請求項 1 乃至 16 のうちいずれか一項のインク組成物を記録媒体に付して画像が形成されてなる記録物。

【書類名】明細書

【発明の名称】耐ガス性、定着性及びブロンズ抑制に優れたインク組成物、該インク組成物による記録方法及び記録物

【技術分野】**【0001】**

本発明は、インク組成物並びに該インク組成物による記録方法及び記録物に係り、より詳しくは、耐ガス性、定着性及びブロンズ抑制に優れたインク組成物に関する。

【背景技術】**【0002】**

インクジェットプリンター用のインクには、耐光性および耐水性の向上を目的として顔料を着色剤とした顔料系インクがある。しかしながら、かかる顔料系インクは紙やOHPシートに対する定着性が不十分であり、また、印刷物の耐水性、印字特性、インクの滲み等も改善すべき点のあることが指摘されている。

【0003】

そこで、上記の問題を解決すべく、例えば、特開平11-217525号公報には、ジエンモノマーを必須成分とするジエン系（共）重合体をスルホン化し、染料あるいは顔料の存在下に水と共に乳化分散することにより、インクの滲み、耐水性及び定着性が改善された水系インクが開示されている（特許文献1）。

【0004】

しかしながら、インクジェット専用紙として、インク受容層を有する記録媒体を用いると、従来のインク組成物においては、ベタ印字した際に、印字デューティによって反射率が異なる現象や、シアン色のベタ印字においては赤っぽく観察される現象（以下「ブロンズ」という。）や、インク組成物の定着性が不十分であるという問題が生じることがある。

【0005】

また、インク組成物を用いて作成された印刷物は、室内はもちろんのこと、屋外にも設置されることがあるため、太陽光を始めとする種々の光や外気（オゾン、窒素酸化物、硫黄酸化物等）に晒される。そのため、耐光性や耐ガス性により優れたインク組成物が望まれている。

【特許文献1】特開平11-217525号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

本発明は、上記した従来技術の課題を解決するためになされたものであって、ブロンズ抑制、耐ガス性及び定着性に優れたインク組成物を提供することを目的とする。

【0007】

また、先述のインク組成物を用いた記録方法及び記録物を提供することを、本発明の目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0008】**

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、芳香族化合物モノマーと、炭素数5以上のジエン系化合物及び／又は非ジエン系化合物とを共重合した、スルホン基を有する共重合体を含むインク組成物について、併用する樹脂のモノマー種及び配合量を規定することにより、インク組成物の耐ガス性、定着性及びブロンズ抑制を向上させることの知見を得た。

【0009】

本発明の目的は、溶媒に顔料が分散されてなり、芳香族化合物モノマーに由来する構成ユニットと、炭素数5以上のジエン系化合物に由来する構成ユニット及び／又は非ジエン系化合物に由来する構成ユニットと、を含有する共重合体を含むインク組成物であって、前記共重合体がスルホン基を備え、かつ、前記共重合体の重量を基準（100重量%）とした場合に、前記芳香族化合物モノマーに由来する構成ユニットの割合が30～60重量

%であるインク組成物により達成される。

【0010】

このような構成とすることにより、耐ガス性、定着性及びブロンズ抑制が向上したインク組成物を得ることができる。

【0011】

本発明の好ましい態様では、前記インク組成物において、前記芳香族化合物モノマーが、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、クロロスチレン、安息香酸ビニルからなる群から選択されることを特徴とする。

【0012】

本発明の好ましい態様では、前記インク組成物において、前記共重合体が、エマルジョンとして含まれることを特徴とする。

【0013】

本発明の好ましい態様では、前記インク組成物において、前記非ジエン系化合物が、アクリル系化合物であることを特徴とする。

【0014】

本発明の好ましい態様では、前記インク組成物において、前記顔料が、カルボキシル基を有する高分子化合物により溶媒中に分散されることを特徴とする。

【0015】

本発明の好ましい態様では、前記インク組成物において、前記カルボキシル基を有する高分子化合物が、スチレン-アクリル酸樹脂であることを特徴とする。

【0016】

本発明の好ましい態様では、前記インク組成物において、1,2-アルカンジオールをさらに含むことを特徴とする。

【0017】

本発明の好ましい態様では、前記インク組成物において、前記1,2-アルカンジオールが1,2-ヘキサンジオールであることを特徴とする。

【0018】

本発明の好ましい態様では、前記インク組成物において、前記1,2-アルカンジオールが1~15重量%含まれることを特徴とする。

【0019】

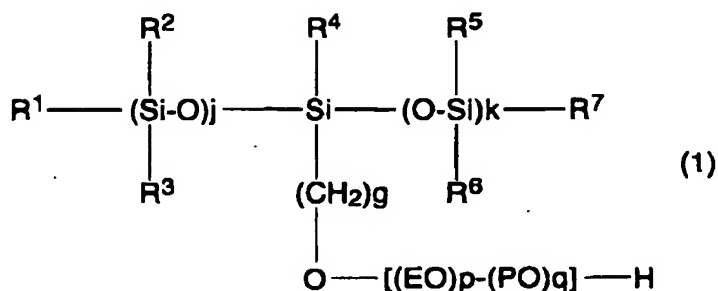
本発明の好ましい態様では、前記インク組成物において、ポリエーテル変性オルガノシロキサン系化合物がさらに含まれることを特徴とする。

【0020】

本発明の好ましい態様では、前記インク組成物において、前記ポリエーテル変性オルガノシロキサン系化合物が下記の式で表されることを特徴とする。

【0021】

【化3】



(式中、 $R^1 \sim R^7$ は、それぞれ独立して、 $C_1 \sim 6$ アルキル基であり、 j 、 k 及び g は、それぞれ独立して、1以上の整数であり、EOはエチレンオキシ基であり、POはプロ

ピレンオキシ基であり、 p 及び q は 0 以上の整数であるが、但し $p + q$ は 1 以上の整数であり、EO 及び PO は、[] 内においてその順序は問わず、ランダムであってもブロックであってもよい) で表されるポリエーテル変性オルガノシロキサン系化合物である。

【0022】

本発明の好ましい態様では、前記インク組成物において、多価アルコールのアルキルエーテルがさらに含まれることを特徴とする。

【0023】

本発明の好ましい態様では、前記インク組成物において、前記多価アルコールのアルキルエーテルが、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル及びトリエチレングリコールモノブチルエーテルからなる群から選択されることを特徴とする。

【0024】

本発明の好ましい態様では、前記インク組成物において、前記多価アルコールのアルキルエーテルが、トリエチレングリコールモノブチルエーテルであることを特徴とする。

【0025】

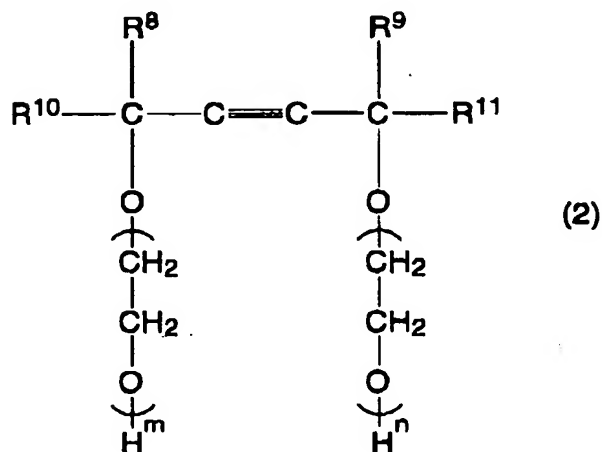
本発明の好ましい態様では、前記インク組成物において、アセチレングリコール系界面活性剤がさらに含まれることを特徴とする。

【0026】

本発明の好ましい態様では、前記インク組成物において、前記アセチレングリコール系界面活性剤は下記の式で表されることを特徴とする。

【0027】

【化4】



(式中、 $0 \leq m + n \leq 50$ であり、 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{11}$ は、それぞれ独立してアルキル基である)

また、上記目的は、前記インク組成物を、画像を形成するように、記録媒体に付すことを含む記録方法により達成される。

【0028】

さらに、上記目的は、前記インク組成物を記録媒体に付して画像が形成されてなる記録物により達成される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

本発明のインク組成物に含有される共重合体は、既述の通り、芳香族化合物モノマーに由来する構成ユニットと、炭素数 5 以上のジエン系化合物に由来する構成ユニットとを含有し、スルホン基を有する共重合体（以下「ジエン系スルホン基含有共重合体」ともいう。

）、または芳香族化合物モノマーに由来する構成ユニットと、非ジエン系化合物に由来する構成ユニットとを含有し、スルホン基を有する共重合体（以下「非ジエン系スルホン基含有共重合体」ともいう。）であって、既述の通り、芳香族化合物モノマーに由来の構成ユニットを30～60重量%含むものである。ジエン系スルホン基含有共重合体は、非ジエン系化合物に由来する構成ユニットを含有していてもよく、非ジエン系スルホン基含有共重合体はジエン系化合物に由来する構成ユニットを含有していてもよい。かかる共重合体としては、例えば、後述のモノマーを共重合して得た共重合体をスルホン化处理して得たもの（例えば、特開平11-217525号公報を参照）、または、スルホン化されたモノマーを重合または共重合して得たものを使用することができる。

【0030】

前記ジエン系または非ジエン系スルホン基含有共重合体を得るために用いられる芳香族化合物モノマーとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、クロロスチレン、安息香酸ビニル等を挙げることができる。特に、スチレンであることが好ましい。これらのモノマーは1種または2種以上を併用して用いることもできる。

【0031】

前記芳香族化合物モノマーに由来する構成ユニットの含有量は、前記共重合体の重量を基準（100%）とした場合に、30～60重量%であり、40～60重量%であることが好ましい。なお、芳香族化合物モノマーに係る該ユニットの含有量が30重量%未満の場合は本発明による効果を得ることができず、一方、芳香族化合物モノマーの重合量が60重量%を超えると常温で膜を形成し難くなり、定着性に問題が生じる場合があり、また、光安定性が低下して、耐光性に問題が生じる場合がある。

【0032】

前記ジエン系スルホン基含有共重合体には、上述の芳香族化合物モノマーに由来する構成ユニットに加えて、炭素数5以上のジエン系化合物モノマーに由来する構成ユニットが含まれる。

【0033】

前記ジエン系化合物モノマーとしては、炭素数が5～10のジエン系化合物が挙げられ、例えば、1, 3-ペンタジエン、1, 2-ペンタジエン、2, 3-ペンタジエン、イソプレン、1, 2-ヘキサジエン、2, 3-ヘキサジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、2, 3-ヘキサジエン、2, 4-ヘキサジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-エチル-1, 3-ブタジエン、1, 2-ヘプタジエン、1, 3-ヘプタジエン、1, 4-ヘプタジエン、1, 5-ヘプタジエン、1, 6-ヘプタジエン、2, 3-ヘプタジエン、2, 5-ヘプタジエン、3, 4-ヘプタジエン、3, 5-ヘプタジエン、シクロヘプタジエン等を用いることができる。これらのジエン系化合物モノマーは1種または2種以上を併用して用いることができる。

【0034】

また、前記ジエン系スルホン基含有共重合体を得るためには、芳香族化合物モノマーおよびジエン系モノマー以外に、これらと併用できる他のモノマーを用いてもよく、かかる他のモノマーとしては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチルなどの（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸等のモノ或いはジカルボン酸またはジカルボン酸無水物、（メタ）アクリロニトリルなどのビニルシアン化合物、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルメチルケトン、酢酸ビニル、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリル酸グリシジルなどの不飽和化合物が挙げられる。これらのモノマーは1種または2種以上を併用して用いることができる。

【0035】

これらのモノマーを併用する場合には、ジエン系モノマーの使用量は、好ましくは0.5重量%以上、より好ましくは1重量%以上、更に好ましくは5重量%以上である。

【0036】

前記ジエン系スルホン基含有共重合体は、上記芳香族化合物モノマー、ジエン系化合物モノマー、並びに必要に応じてこれらと併用できるモノマーを用いて共重合体（以下「ジエン系共重合体」ともいう。）を得、これをスルホン化して製造することができる。前記ジエン系共重合体は、上記モノマーを、過酸化水素、ベンゾイルパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリルなどのラジカル重合開始剤、水あるいはn-ブチルリチウム、ナトリウムナフタレン、金属ナトリウムなどのアニオン重合開始剤の存在下、必要に応じて公知の溶剤を使用して共重合することにより得られる。

【0037】

上記ジエン系スルホン基含有共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体を含め如何なる共重合体でも良い。好ましい共重合体としては、例えば、イソプレン-スチレンランダム共重合体、イソプレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレン三元ブロック共重合体等が挙げられ、中でもイソプレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレン三元ブロック共重合体が好ましい。

【0038】

本発明で使用されるジエン系スルホン基含有共重合体は、上記のジエン系共重合体及び/又はその前駆モノマーに基づく残存二重結合の一部又は全部を水添して得られる（共）重合体を、公知のスルホン化方法、例えば、日本化学会編集、新実験講座（14巻III、1773頁）又は特開平2-227403号公報等に記載された方法によってスルホン化することによって得ることができる。なお、上記の水添は、スルホン化後に行われても良い。

【0039】

スルホン化剤としては、無水硫酸、硫酸、クロルスルホン酸、発煙硫酸、亜硫酸水素塩（Li塩、Na塩、K塩、Rb塩、Cs塩等）等が挙げられる。

【0040】

スルホン化剤の量は、上記共重合体1モルに対して、好ましくは、無水硫酸換算で0.005～1.5モル、より好ましくは、0.01～1.0モルである。

【0041】

次に、上記のようにしてスルホン化されたジエン系スルホン基含有共重合体は、水及び/又は塩基性化合物を作用される。塩基性化合物としては、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属のアルコキシド、アルカリ金属の炭酸塩、アンモニア水、有機金属化合物、アミン類などが挙げられる。塩基性化合物は、1種または2種以上を併用して用いることができる。塩基性化合物の使用量は、使用したスルホン化剤1モルに対して、2モル以下、好ましくは、1.3モル以下である。

【0042】

尚、上述したように、前記ジエン系スルホン基含有共重合体は、スルホン化されたモノマーを重合または共重合して得ることもできる。

【0043】

一方、本発明で用いられる非ジエン系スルホン基含有共重合体は、上記芳香族化合物モノマーに由来する構成ユニットに加え、非ジエン系化合物モノマーに由来する構成ユニットを含有する。非ジエン系モノマーとしては、例えば、スルホニル基を有するモノマーや、アクリル系化合物モノマーが好ましい。

【0044】

スルホニル基を有するモノマーとしては、例えば、アリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、又はイソブチレンと三酸化イオウとを反応させて得られるメタクリルスルホン酸等のビニルモノマー、あるいはp-スチレンスルホン酸ナトリウム等のスチレン系単量体（例えば、東ソー（株）製、スピロマー）、あるいは一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}(\text{AO})_n\text{SO}_3\text{Na}$ （A：低級アルキレン基）で表わされるメタクリル酸エステル系単量体（例えば、三洋化成（株）製、エレミノールRS-30）のようなスルホニル基を有するモノマー、及び前記モノマーのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等が挙げられる。

【0045】

アクリル系化合物モノマーとしては、例えば、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 β -メタクリロイルオキシエチルヒドロジエンフタレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート等のアクリル酸エステルモノマー、2-エチルヘキシルメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、等のメタクリル酸エステルモノマー、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物等を挙げることができ、中でもメチルメタクリレート、アクリロニトリルが好ましい。

【0046】

前記非ジエン系スルホン基含有共重合体は、更に、非ジエン系化合物モノマーとして、ブタジエン、イソプレンなどの共役二重結合化合物や酢酸ビニル等のビニルエステル化合物、4-メチルー1-ペンテン、その他の α -オレフィン化合物、シリコン変性モノマー、マクロモノマー等に由来する構成ユニットを含有していてもよい。

【0047】

非ジエン系化合物モノマーとして、スルホン基を有しないモノマーを用いる場合は、共重合後にスルホン化を行う。スルホン化は、上述のジエン系スルホン基含有共重合体の製造方法に準じて行うことができる。

【0048】

上記の非ジエン系化合物モノマーを共重合して得られる非ジエン系スルホン基含有共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体を含め如何なる共重合体でも良い。

【0049】

非ジエン系スルホン基含有共重合体は、上記芳香族化合物モノマーと非ジエン系化合物モノマーとを、例えば、水あるいは有機溶媒などの重合用溶媒の中で、ラジカル重合開始剤、連鎖移動剤等を使用してラジカル重合する。

【0050】

ここで、ラジカル重合に使用される重合用有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類；キシレン、トルエン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素；ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素を挙げることができる。これらの重合用溶媒の中では、水又はメタノールが好ましい。

【0051】

ラジカル重合開始剤としては、過酸化カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩系開始剤；過酸化水素などの無機系開始剤；クメンヒドロパーオキシド、イソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、パラメタンヒドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシドなどの有機過酸化物；あるいはアゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ系開始剤で代表される有機系開始剤を挙げることができる。

【0052】

本発明のインク組成物で使用する、ジエン系または非ジエン系スルホン基含有共重合体は、ポリスチレン換算の重量平均分子量（以下「Mw」という）で、1,000~100,000、さらに好ましくは3,000~50,000、特に好ましくは5,000~20,000である。Mwが1,000未満であるとインクのバインダー機能が低下し、定着性に問題が生じる場合があり、一方、100,000を超えると、インク組成物の保存安定性や吐出安定性が損なわれるなどの問題が生じる場合がある。

【0053】

本発明のインク組成物で使用する、ジエン系または非ジエン系スルホン基含有共重合体は、水にエマルジョン化された状態で使用されるのが好ましい。このエマルジョン化は、水及び／又は塩基性化合物で中和されたもの、或いは中和前の状態のもの（スルホン化合物の有機溶剤溶液）を、水及び／又は塩基性化合物と攪拌・混合し、エマルジョン化させ

た後、水を残したまま有機溶剤を除去することにより得られる。

【0054】

本発明のインク組成物に使用される、ジエン系または非ジエン系スルホン基含有共重合体の含有量は、インク組成物中に、好ましくは、0.1～20重量%であり、より好ましくは、0.2～10重量%である。0.1重量%未満では十分な耐擦性が得られない場合があるという問題があり、20重量%を超えるとインク組成物の粘度がインクジェットヘッドに最適な粘度を超えたり、吐出安定性が劣化するという問題点がある。

【0055】

本発明のインク組成物は、上述のジエン系または非ジエン系スルホン基含有共重合体と、顔料と、溶媒と、を含むインク組成物であり、特に、水系インク組成物として使用されることが好ましい。

【0056】

本発明において使用される顔料は、その種類に特に制限はないが、無機顔料及び有機顔料のいずれも使用することができる。無機顔料としては、酸化チタン及び酸化鉄に加え、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。

【0057】

また、有機顔料として、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、アゾレーキ、キレートアゾ顔料などのアゾ顔料、フタロシアニン顔料、ペリレン及びペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロン顔料等の多環式顔料、染料キレート（たとえば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、蛍光顔料等の有機顔料等を挙げることができる。上記顔料は1種単独でも、2種以上併用して用いることもできる。

【0058】

顔料の具体例としては、カーボンブラックとして、三菱化学製のNo. 2300、No. 900、HCF88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、MA100、No. 2200B等が、コロンビア社製のRaven 5750、同5250、同5000、同3500、同1255、同700等が、キャボット社製のRegal 400R、同330R、同660R、Mogul L、同700、Monarch 800、同880、同900、同1000、同1100、同1300、同1400等が、デグッサ社製のColor Black FW1、同FW2V、同FW18、同FW200、Color Black S150、同S160、同S170、Printex 35、同U、同V、同140U、Specisal Black 6、同5、同4A、同4等を挙げることができ、これらの1種又は2種の混合物として用いてもよい。

【0059】

イエローインク組成物に使用される顔料としては、C. I. ピグメントイエロー1、2、3、12、13、14、16、17、73、74、75、83、93、95、97、98、109、110、114、128、129、138、150、151、154、155、180、185等を挙げることができ、好ましくはC. I. ピグメントイエロー74、109、110、128及び138からなる群から選択される1種又は2種以上の混合物である。

【0060】

また、マゼンタインク組成物及びライトマゼンタインク組成物に使用される顔料としては、C. I. ピグメントレッド、5、7、12、48 (Ca)、48 (Mn)、57 (Ca)、15:1、112、122、123、168、184、202、209及びC. I. ピグメントバイオレット19等を挙げることができ、好ましくはC. I. ピグメントレッド122、202、209及びC. I. ピグメントバイオレット19からなる群から選択される1種又は2種以上の混合物である。

【0061】

さらに、シアンインク組成物及びライトシアンインク組成物に使用される顔料としては、C. I. ピグメントブルー 1、2、3、15:3、15:4、15:34、16、22、60及びC. I. バットブルー 4、60等を挙げることができ、好ましくはC. I. ピグメントブルー 15:3、15:4及び60からなる群から選択される1種又は2種以上の混合物である。

【0062】

本発明の好ましい態様によれば、本発明に利用される顔料は、その平均粒径が10～200 nmの範囲にあるものが好ましく、より好ましくは50～150 nm程度のものである。

【0063】

また、本発明に利用される顔料の配合量は、適宜決定されてよいが、インク組成物中、0.1～20重量%、好ましくは0.2～10重量%である。

【0064】

なお、顔料の配合量は濃淡インク組成物等のインク組成物の種類に応じて適宜調整される。特に、ライトインク組成物中の顔料の含有量は、0.1～1.3重量%であることが好ましく、0.4～1.0重量%であることがさらに好ましい。

【0065】

本発明の好ましい態様によれば、本発明に利用される顔料は、分散剤で水性媒体中に分散させて得られた顔料分散液としてインクに添加されるのが好ましい。

【0066】

本発明のインク組成物における好ましい分散剤としては、顔料分散液を調製するのに慣用されている分散剤、高分子分散剤あるいは界面活性剤を使用することができる。

【0067】

本発明に好ましく用いられる高分子分散剤の例としては、天然高分子を挙げることができ、その具体例としては、にかわ、ゼラチン、カゼイン、アルブミンなどのタンパク質類、アラビアゴム、トラガントゴムなどの天然ゴム類、サボンなどのグルコシド類、アルギン酸及びアルギン酸プロピレングリコールエステル、アルギン酸トリエタノールアミン、アルギン酸アンモニウムなどのアルギン酸誘導体、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシセルロースなどのセルロース誘導体等を挙げることができる。

【0068】

また、別の好ましい高分子分散剤の例としては合成高分子を挙げることができ、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、ポリアクリル酸、アクリル酸-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸カリウム-アクリロニトリル共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体などのアクリル共重合体；スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン- α -メチルスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン- α -メチルスチレン-アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体などのスチレン-アクリル酸樹脂；スチレン-マレイン酸；スチレン-無水マレイン酸；ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体；ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体；酢酸ビニル-エチレン共重合体、酢酸ビニル-脂肪酸ビニルエチレン共重合体、酢酸ビニル-マレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル-クロトン酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体などの酢酸ビニル系共重合体及びこれらの塩を挙げることができる。

【0069】

上記の中で、特に、カルボキシル基（塩の形態であることが好ましい）を有する高分子化合物（例えば、上記のスチレン-アクリル酸樹脂、スチレン-マレイン酸樹脂、スチレン-無水マレイン酸樹脂、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体）、疎水性基を持つモノマーと親水性基を持つモノマーとの共重合体、及び疎水性基と親水性基を分子構造中に併せ持った

モノマーからなる重合体が好ましい。

【0070】

上記の塩としては、ジエチルアミン、アンモニア、エチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、モルホリンなどの塩を挙げることができる。これらの(共)重合体は、Mwが3,000~30,000であるのが好ましく、より好ましくは5,000~15,000である。

【0071】

また、分散剤として好ましい界面活性剤の例としては、脂肪酸塩類、高級アルキルジカルボン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩類、高級アルキルスルホン酸塩、高級脂肪酸とアミノ酸の縮合物、スルホ琥珀酸エステル塩、ナフテン酸塩、液体脂肪油硫酸エステル塩類、アルキルアリルスルホン酸塩類などの陰イオン界面活性剤；脂肪酸アミン塩、第四アンモニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウムなどの陽イオン界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類などの非イオン性界面活性剤等を挙げることができる。上記した界面活性剤はインク組成物に添加されることで、界面活性剤としての機能をも果たすことは、当業者であれば理解できる。

【0072】

本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は、1,2-アルカンジオールをさらに含むことが好ましい。1,2-アルカンジオールは、好ましくは1,2-ヘキサジオールである。

【0073】

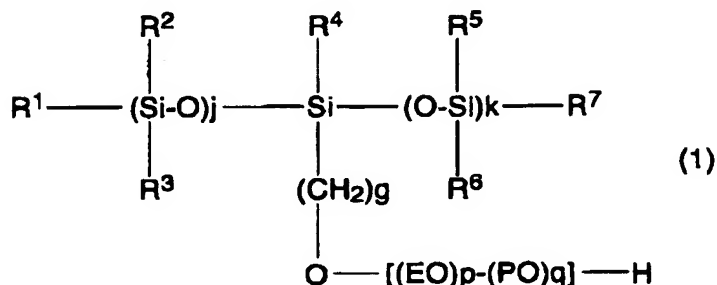
1,2-アルカンジオールの添加量は適宜決定されてよいが、1~15重量%程度が好ましく、より好ましくは2~10重量%程度である。

【0074】

本発明の好ましい態様によれば、下記式に示すポリエーテル変性オルガノシロキサン系化合物の利用が好ましい。

【0075】

【化5】



(式中、 $R^1 \sim R^7$ は、それぞれ独立して、 $C_1 \sim 6$ アルキル基であり、 j 、 k 及び g は、それぞれ独立して、1以上の整数であり、EOはエチレンオキシ基であり、POはプロピレンオキシ基であり、 p 及び q は0以上の整数であるが、但し $p+q$ は1以上の整数であり、EO及びPOは、[] 内においてその順序は問わず、ランダムであってもブロックであってもよい) で表されるポリエーテル変性オルガノシロキサン系化合物である。

【0076】

本発明に使用されるポリエーテル変性オルガノシロキサン系化合物としては、好ましくは、上記一般式(1)において、 $R^1 \sim R^7$ は、独立して、炭素数1~6のアルキル基、好ましくはメチル基である。 j 、 k 及び g は、独立して、1以上の整数であるが、より好ましくは1~2である。また、 p 及び q は0以上の整数であるが、但し $p+q$ は1以上の整数である。

【0077】

上記一般式(1)で表される化合物としては、例えば、 $j = k + 1$ を満足する化合物が好ましい。また、上記一般式(1)で表される化合物としては、 $R^1 \sim R^7$ が全てメチル基であり、 j が2であり、 k が1であり、 g が1であり、 p が1以上の整数であり、 q が0である化合物が好ましい。

【0078】

上記一般式(1)で表される化合物は市販されており、それらを利用することが可能である。例えば、ビッグケミー・ジャパン株式会社より市販されているシリコン系界面活性剤BYK-345、BYK-346、BYK-347、又はBYK-348が利用可能である。

【0079】

ポリエーテル変性オルガノシロキサン系化合物の添加量は適宜決定されてよいが、インク組成物に対して0.03～3重量%程度の範囲が好ましく、より好ましくは0.1～2重量%程度、更に好ましくは0.3～1重量%程度である。

【0080】

本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は浸透剤を含む。浸透剤の好ましい具体例としては、グリコールエーテル類及び/又はアセチレングリコール系界面活性剤を挙げることができる。

【0081】

グリコールエーテル類の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ- n -プロピルエーテル、エチレングリコールモノ- i so-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ- i so-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ- n -ブチルエーテル、エチレングリコールモノ- t -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ- n -ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ- n -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ- t -ブチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ- t -ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ- n -プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ- i so-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ- n -ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ- n -ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ- n -ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ- n -プロピルエーテル、ジプロピレングリコール- i so-プロピルエーテルなどが挙げられ、これらの1種又は2種以上の混合物として用いることができる。

【0082】

グリコールエーテル類の添加量はインク組成物に対して1～20重量%の範囲が好ましく、より好ましくは2～15重量%の範囲である。

【0083】

本発明の好ましい態様によれば、多価アルコールのアルキルエーテルの利用が好ましく、特にエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル又はトリエチレングリコールモノブチルエーテルの利用が好ましい。最も好ましくは、トリエチレングリコールモノブチルエーテルである。

【0084】

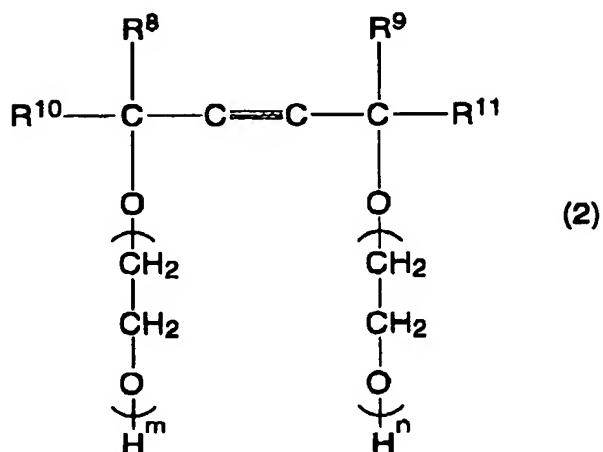
多価アルコールのアルキルエーテルの添加量は適宜決定されてよいが、1～10重量%程度が好ましく、より好ましくは3～5重量%程度である。

【0085】

一方、本発明において用いることのできるアセチレングリコール系界面活性剤の好ましい具体例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

【0086】

【化6】



(式中、 $0 \leq m+n \leq 50$ であり、 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{11}$ は、それぞれ独立してアルキル基である)

上記一般式(2)で表される化合物の中で特に好ましくは、2,4,7,9-テトラメチル-5-デジシン-4,7-ジオール、3,6-ジメチル-4-オクチン-3,6-ジオール、3,5-ジメチル-1-ヘキシシン-3-オール等を挙げることができる。上記一般式(2)で表されるアセチレングリコール系界面活性剤として市販品を利用することも可能であり、その具体例としてサーフィノール104、82、465、485又はTG(いずれもAirProduct and Chemicals, Inc.より入手可能)、オレフィンSTG、オレフィンE1010(以上、日信化学社製(商品名))を挙げることができる。

【0087】

アセチレングリコール系界面活性剤の添加量は適宜決定されてよいが、インク組成物に対して0.1~10重量%程度の範囲が好ましく、より好ましくは0.1~2重量%程度の範囲である。

【0088】

本発明におけるインク組成物において、水はイオン交換水、限界ろ過水、逆浸透水、蒸留水等の純水、又は超純水を用いることができる。また、紫外線照射、又は過酸化水素添加などにより滅菌した水を用いることにより、インク組成物を長期保存する場合にカビや細菌の発生を防止することができるので好適である。

【0089】

また、水溶性有機溶媒は、好ましくは低沸点有機溶媒であり、その例として、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、iso-ブタノール、n-ペンタノール等を挙げることができる。特に、一価アルコールが好ましい。低沸点有機溶剤は、インクの乾燥時間を短くする効果がある。

【0090】

低沸点有機溶媒の添加量は、インク組成物に対して5重量%以下程度の範囲が好ましく、より好ましくは2重量%以下程度の範囲である。

【0091】

本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は、さらに高沸点有機溶媒からなる湿潤剤を含むことが好ましい。高沸点有機溶媒の好ましい例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール

、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の多価アルコール類、尿素、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等を挙げることができ、これらの1種又は2種以上の混合物として用いることも可能である。特に、グリセリン、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、2-ピロリドン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、尿素が好ましい。

【0092】

これらの添加量は、インク組成物に対して1～20重量%程度の範囲が好ましく、より好ましくは5～10重量%程度の範囲である。

【0093】

本発明によるインク組成物は、さらに界面活性剤を含有することができる。界面活性剤の例として、アニオン性界面活性剤（例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩など）、非イオン性界面活性剤（例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミドなど）を挙げることができる。これらは単独使用又は2種以上を併用することができる。

【0094】

本発明によるインク組成物は、さらにノズルの目詰まり防止剤、防腐剤、酸化防止剤、導電率調整剤、pH調整剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、酸素吸収剤などを添加することができる。

【0095】

防腐剤・防かび剤の例としては、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、1, 2-ジベンジンチアゾリン-3-オン（ICI社のプロキセルCRL、プロキセルBND、プロキセルGXL、プロキセルXL-2、プロキセルTN）等を挙げることができる。

【0096】

さらに、pH調整剤、溶解助剤又は酸化防止剤の例として、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、プロパノールアミン、モルホリンなどのアミン類及びそれらの変成物、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどの無機塩類、水酸化アンモニウム、四級アンモニウム水酸化物（テトラメチルアンモニウムなど）、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウムなどの炭酸塩類その他燐酸塩など、あるいはN-メチル-2-ピロリドン、尿素、チオ尿素、テトラメチル尿素などの尿素類、アロハネート、メチルアロハネートなどのアロハネート類、ビウレット、ジメチルビウレット、テトラメチルビウレットなどのビウレット類など、L-アスコルビン酸及びその塩を挙げることができる。

【0097】

また、本発明によるインク組成物は酸化防止剤及び紫外線吸収剤を含むことができ、その例としては、チバガイギー社のTinuvin 328、900、1130、384、292、123、144、622、770、292、Irgacor 252 153、Irganox 1010、1076、1035、MD1024、ランタニドの酸化物等を挙げることができる。

【0098】

（インク組成物の製造方法）

本発明によるインク組成物は、前記成分を適当な方法で分散・混合することによって製造することができる。好ましくは、まず顔料と高分子分散剤と水とを適当な分散機（例えば

、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータミル、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、ジェットミル、オングミルなど）で混合し、均一な顔料分散液を調製し、次いで、別途調製した、スルホン化された共重合体（実施例では「エマルジョン」と称する）並びに水、水溶性有機溶媒、糖、pH調製剤、防腐剤、防かび剤等を加えて十分溶解させてインク溶液を調製する。十分に攪拌した後、目詰まりの原因となる粗大粒径及び異物を除去するためにろ過を行って目的のインク組成物を得る。

【0099】

（記録方法）

本発明によれば、前述したインク組成物を使用して記録媒体に画像を形成する記録方法が提供される。

【0100】

本発明の記録方法によれば、前述した構成からなるインク組成物を使用するため、耐ガス性およびブロンズ抑制に優れると共に、定着性に優れた印字画像を形成することができる。

【0101】

本発明の記録方法は、画像を形成するための記録媒体は、特に制限されず、種々の記録媒体に適用することができる。

【0102】

（記録物）

また、本発明によれば、前述したインク組成物を使用して記録媒体に画像が形成される記録物が提供される。

【0103】

本発明の記録物は、前述した構成からなるインク組成物を使用してなるため、耐ガス性およびブロンズ抑制に優れると共に、定着性に優れた印字画像を有するものである。

【0104】

本発明の記録物としては、普通紙上において上記のように印字品質に優れた印刷画像を有するものや、光沢紙上において上記のように印字品質に優れた印字画像を有するもの等を挙げることができる。

【実施例】

【0105】

以下の実施例等によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0106】

なお、以下の説明では、特に断らない限り、%は重量%を意味する。

【0107】

（エマルジョンの調製）

（1）エマルジョン1

以下の組成を有するエマルジョンを次の操作によって調製した。まず、ガラス製反応容器にジオキサン100gを入れ、これに無水硫酸11.8gを内温25℃に保ちながら添加し、2時間攪拌して、無水硫酸-ジオキサン錯体を得た。

【0108】

次いで、イソプレン/スチレン/イソプレン3元ブロック共重合体（30/40/30重量比、分子量10000）100gのテトラヒドロフラン（THF）溶液（濃度15%）中に、上記無水硫酸-ジオキサン錯体全量を、内温を25℃に保ちながら添加し、さらに2時間攪拌を続けた。

【0109】

その後、水1200g、水酸化ナトリウム7.1g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1gをフラスコに入れ、内温を40℃に保った。この中に、上記ジエン系共重合体スルホン化物溶液全量を40℃に内温を保ちつつ1時間で滴下した。滴下後、40℃で2

時間攪拌した後、減圧蒸留により、水を残しつつ溶剤を除去し、濃度 15% のジエン系共重合体スルホン化物エマルジョン（以下、「エマルジョン 1」と称することがある）を得た。なお、このエマルジョン 1 の平均粒径は 30 nm、固形分中のスルホン酸含有量は 1.1 mmol/g であった。

(2) エマルジョン 2

3 元ブロック重合体にイソプレン/スチレン/イソプレン（20/60/20 重量比、分子量 10000）を用いた以外はエマルジョン 1 の調製手順と同様の操作により、ジエン系共重合体スルホン化物エマルジョン（以下、「エマルジョン 2」と称することがある）を得た。なお、このエマルジョン 3 の平均粒径は 40 nm、固形分中のスルホン酸含有量は 1.8 mmol/g であった。

(3) エマルジョン 3

3 元ブロック重合体にスチレン/イソプレン/スチレン（10/80/10 重量比、分子量 10000）を用いた以外はエマルジョン 1 の調製手順と同様の操作により、ジエン系共重合体スルホン化物エマルジョン（以下、「エマルジョン 3」と称することがある）を得た。なお、このエマルジョン 3 の平均粒径は 30 nm、固形分中のスルホン酸含有量は 1.2 mmol/g であった。

(4) エマルジョン 4

3 元ブロック重合体にイソプレン/スチレン/イソプレン（10/80/10 重量比、分子量 10000）を用いた以外はエマルジョン 1 の調製手順と同様の操作により、ジエン系共重合体スルホン化物エマルジョン（以下、「エマルジョン 4」と称することがある）を得た。なお、このエマルジョン 4 の平均粒径は 30 nm、固形分中のスルホン酸含有量は 1.2 mmol/g であった。

(5) エマルジョン 5

3 元ブロック重合体にブタジエン/スチレン/ブタジエン（30/40/30 重量比、分子量 10000）を用いた以外はエマルジョン 1 の調製手順と同様の操作により、ジエン系共重合体スルホン化物エマルジョン（以下、「エマルジョン 5」と称することがある）を得た。なお、このエマルジョン 5 の平均粒径は 40 nm、固形分中のスルホン酸含有量は 1.0 mmol/g であった。

【0110】

各エマルジョンについての 3 元ブロック重合体の重合比、平均粒径及び固形分中のスルホン酸含有量を併せて以下に示す。

【0111】

【表 1】

エマルジョン	重 量 比		平均粒径 (nm)	スルホン酸 含有量 (mmol)
1	I P / S t / I P	30 / 40 / 30	30	1.1
2		20 / 60 / 20	40	1.8
3	S t / I P / S t	10 / 80 / 10	30	1.2
4	I P / S t / I P	10 / 80 / 10	30	1.2
5	B D / S t / B D	30 / 40 / 30	40	1.0

I P : イソプレン B D : ブタジエン S t : スチレン
(インクジェット記録用水性顔料インク組成物の調製)

(1) 実施例 1

以下の組成を有する顔料インク組成物を次の操作によって調製した。着色顔料としての

C. I. ピグメントブルー 15 : 3 (25.0 重量%) を、分散剤としてのスチレン-アクリル酸共重合体のアンモニウム塩 (分子量 7000、ポリマー成分 38%) 13.2 重量% 及び溶媒としての水 61.8 重量% に十分混合した後、この混合液をサンドミル (安川製作所社製) 中でガラスビーズ (直径 1.7 mm、混合液の 1.5 倍量 (重量)) とともに 2 時間分散した。分散後、ガラスビーズを取り除き、顔料分散液を得た。別途、顔料分散液以外の組成 (下記参照) でビヒクルを調製し、当該ビヒクルを前記顔料分散液中に徐々に滴下しつつ、十分に攪拌した。これを 5 μ m のメンブランフィルターでろ過し、インクジェット記録用水性顔料インク組成物を得た。以下にその組成を示す。

【0112】

顔料分散液	16.0 %
BYK 347	0.5 %
1, 2-ヘキサジオール	10.0 %
グリセリン	10.0 %
トリエタノールアミン	1.0 %
エマルジョン 1	6.7 %
純水	残量

(2) 実施例 2

前記インク組成物の調製において、エマルジョン 2 を添加した以外は実施例 1 と同様に調製し、所望のインク組成物を得た。

(3) 比較例 1

前記インク組成物の調製において、エマルジョン 3 を添加した以外は実施例 1 と同様に調製し、所望のインク組成物を得た。

(4) 比較例 2

前記インク組成物の調製において、エマルジョン 4 を添加した以外は実施例 1 と同様に調製し、所望のインク組成物を得た。

(5) 比較例 3

前記インク組成物の調整において、エマルジョン 5 を添加した以外は実施例 1 と同様に調製し、所望のインク組成物を得た。

【0113】

(試験例 1) 耐光性評価

実施例 1、2 及び比較例 1、2 のシアンインク組成物を用い、以下の要領で耐光性評価を行った。OD (Optical Density) が、0.9~1.1 の範囲に入るように印加デューティ (Duty) を調製してインクジェットプリンター (PM-920C (セイコーエプソン社製)) を用いて印刷を行った。得られた印刷物を、Ci5000 キセノンウエザーメーター (商品名、アトラス社製) を用い、24℃、相対湿度 60% RH の条件下にて、印刷物を 1200 時間曝露した。

【0114】

曝露後の各印刷物の OD を、濃度計 (Spectrolino: Gretag 社製) を用いて測定し、次式により光学濃度残存率 (ROD) を求めた。

【0115】

$$ROD (\%) = (D/D_0) \times 100$$

(但し、測定条件は、Filter: Red、光源: D50、視野角: 2 度)

なお、前記の計算式において、D は曝露試験後の OD 値であり、D₀ は曝露試験前の OD 値である。判定基準は以下の通りである。

【0116】

評価 A: ROD が 90% 以上

評価 B: ROD が 70% 以上 90% 未満

評価 C: ROD が 70% 未満

(試験例 2) 耐ガス性評価

実施例 1、2 及び比較例 1、2 のシアンインク組成物を用い、以下の要領で耐ガス性評

価を行った。OD (Optical Density) が、0.9~1.1の範囲に入るように印加デューティ (Duty) を調整してインクジェットプリンター〔PM-920C (セイコーエプソン (株) 製)〕を用いて印刷を行った。得られた印刷物を、オゾンウエザーメーターOMS-H型〔商品名、(株) スガ試験機製〕を用い、24℃、相対湿度60%RHの条件下にて、印刷物を12時間オゾンに曝露した。

【0117】

曝露後の各印刷物の L^* 、 a^* 及び b^* を、濃度計 (Spectrolino:Gretag社製) を用いて測定し、次式により色変化 (ΔE) を求めた。

$$\Delta E^* = \{ (\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \}^{1/2}$$

なお、式中、 ΔL^* 、 Δa^* 及び Δb^* は、オゾン処理前後における L^* a^* b^* 表色系の L^* 、 a^* 及び b^* の座標のそれぞれの差を意味する。判定基準は以下の通りである。

【0118】

評価A：耐ガス性良好 ($\Delta E^* < 10$)

評価B：実用上問題なし ($10 \leq \Delta E^* < 20$)

評価C：実用に堪えない ($20 < \Delta E^*$)

(試験例3) 定着性評価

(1) 定着性評価1：耐擦性 (指擦りによる評価)

実施例1、2及び比較例1、2のシアンインク組成物を用い、以下の要領で耐擦性評価を行った。即ち、インクジェットプリンター (PM-920C (セイコーエプソン社製)) を用い、PM写真用紙 (インクジェット専用紙 (セイコーエプソン社製)) に印刷を行い、印字後3分間経過した時点で、印字をした記録媒体の表面を指で擦り、色材の剥離により、耐擦性を目視で判断した。評価基準は以下の通りである。

【0119】

評価A：色材の剥離が全くない。

【0120】

評価B：色材の剥離がわずかにある (色材全体の20%未満)。

【0121】

評価C：色材の剥離がある (色材全体の20%以上)。

(2) 定着性評価2：耐スクラッチ性

実施例1、2及び比較例1、2のシアンインク組成物を用い、以下の要領で耐スクラッチ性評価を行った。即ち、インクジェットプリンター (PM-920C (セイコーエプソン社製)) を用い、PM写真用紙 (インクジェット専用紙 (セイコーエプソン社製)) に印刷を行い、印字後3分間経過した時点で、印字媒体を爪で擦り、記録物表面上に傷がつくか否かで、耐スクラッチ性を目視で判断した。評価基準は以下の通りである。

【0122】

評価A：記録物表面に傷がない。

【0123】

評価B：記録物表面に傷がつくが、色材の剥離はない。

【0124】

評価C：記録物表面に傷がつき、色材も剥離する。

(試験例4) ブロンズ抑制評価

実施例1、2及び比較例1、2のシアンインク組成物を用い、以下の要領でブロンズ抑制評価を行った。即ち、インクジェットプリンター (PM-920C (セイコーエプソン社製)) を用い、PM写真用紙 (インクジェット専用紙 (セイコーエプソン社製)) に20%、40%、60%、80%、100%の印字Dutyで印刷した。その後、サンプルを様々な角度から観察し、以下の判断基準に従ってブロンズ抑制を評価した。

【0125】

評価A：いずれの印字Dutyにおいてもブロンズが認められない、又はほとんど気にならない。

【0 1 2 6】

評価 B：1 ないし 2 の印字 D u t y で、ブロンズが認められる。

【0 1 2 7】

評価 C：3 以上の印字 D u t y で、ブロンズが認められる。

【0 1 2 8】

(評価結果)

各実施例のインク組成物についての評価結果を下記表に示す。

【0 1 2 9】

【表 2】

実施例 比較例	試験例 1 (耐光性)	試験例 2 (耐ガス性)	試験例 3 (定着性)		試験例 4 (ブロンズ 抑制)
			耐擦製	耐スクラッチ 性	
実施例 1	A	A	A	A	A
実施例 2	A	A	A	A	A
比較例 1	A	B	A	A	B
比較例 2	B	B	B	B	A
比較例 3	A	B	B	B	A

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 耐ガス性、定着性及びブロンズ抑制に優れたインク組成物、該インク組成物による記録方法及び記録物を提供する。

【解決手段】 溶媒に顔料が分散されてなり、芳香族化合物モノマーに由来する構成ユニットと、炭素数5以上のジエン系化合物に由来する構成ユニット及び／又は非ジエン系化合物に由来する構成ユニットとを含有する共重合体を含むインク組成物であって、前記共重合体がスルホン基を備え、かつ、前記共重合体の重量を基準（100重量%）とした場合に、前記芳香族化合物モノマーに由来する構成ユニットの割合が30～60重量%であるインク組成物により上記課題は解決される。また、前記芳香族化合物モノマーとして、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、クロロスチレン、安息香酸ビニルのいずれかを選択する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 3 5 6 2 7 3
受付番号	5 0 3 0 1 7 1 9 0 2 7
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 1 0 月 2 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年10月16日

【特許出願人】

【識別番号】 000002369

【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号

【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100079108

【住所又は居所】 東京都港区六本木 6 - 1 0 - 1 六本木ヒルズ森
タワー 2 3 階 T M I 総合法律事務所

【氏名又は名称】 稲葉 良幸

【選任した代理人】

【識別番号】 100080953

【住所又は居所】 東京都港区六本木 6 - 1 0 - 1 六本木ヒルズ森
タワー 2 3 階 T M I 総合法律事務所

【氏名又は名称】 田中 克郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100093861

【住所又は居所】 東京都港区六本木 6 - 1 0 - 1 六本木ヒルズ森
タワー 2 3 階 T M I 総合法律事務所

【氏名又は名称】 大賀 眞司

特願 2 0 0 3 - 3 5 6 2 7 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 3 6 9]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号
氏 名	セイコーエプソン株式会社